

(19) Patent Office of Japan (JP)(11) Publication of Patent Application

**JAPANESE PATENT APPLICATION (KOKAI)(A) 2002-60456
(P2002-60456A)**

(43) Publication: Hei-Sei 14 February 26th (2002.2.26)

Int. CL. 5	ID Code Office Cont'l No.	F1	Theme Code
C 08 G 18/67		C 08 G 18/67	4 C081
A 61 L 15/00		A 61 L 15/00	4 J 011
C 08 F 2/46		C 08 F 2/46	4 J 027
299/06		299/06	4 J 034
C 09 J 175/16		C 09 J 175/16	4 J 040

Verification request: Not Requested

Number of claims of the invention: 6 OL

Number of pages (total of 6 pages)

(21) Filed Number: Application Hei-Sei 2000-249242 (P2000-249242)

(22) Filed Date: Hei-Sei 12 August 21st (2000.8.21)

(71) Patent Assignee: Kyoeisha Chemical Company

JP 2002-60456 (P2002-60456A)

[Note: Names, addresses, company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified by a numeral prefix or a general form of plurality suffix.]

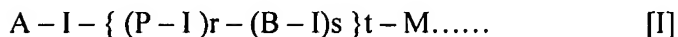
(54) [Name of the Invention]

Urethane Oligomer and Adhesive Agent Base Material Containing the Same

(57) [Summary]

[Problem]

The urethane oligomer according to the present invention is represented according to the shown below formula [I].

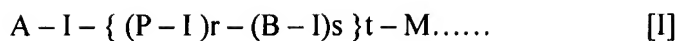


(where in the formula [I], A is hydroxyalkyl (meth) acrylate dehydrogenated residual radical; - I - is an organic diisocyanate derived dicarbamoyl radical; - P - is a dehydrogenated residual radical of a random copolymer formed from propylene oxide and 50 ~ 95 % ethylene oxide, which has a number average molecular weight in the range of 500 ~ 5000; -B - is a dehydrogenated residual radical of a carboxyl group containing polyol compound; - M is a dehydrogenated residual radical of a monool; and at the time when t = 1, r is a number in the range of 1 ~ 20 and also, s is a number in the range of 0 ~ 20, and when t = 2 ~ 15, then, the r and s of the repeating units at the ends of the repeating units (P - I)_r - (B - I)_s are equal to 0 and also, other than the ends of the repeating units r, s = 1 ~ 15)

[Scope of the Claims]

[Claim 1]

Urethane oligomer characterized by the fact that it is represented according to the shown below formula [I].



(where in the formula [I],

A is hydroxyalkyl (meth) acrylate dehydrogenated residual radical;

- I - is an organic diisocyanate derived dicarbamoyl radical;

- P - is a dehydrogenated residual radical of a random copolymer formed from propylene oxide and 50 ~ 95 % ethylene oxide, which has a number average molecular weight in the range of 500 ~ 5000;

-B - is a dehydrogenated residual radical of a carboxyl group containing polyol compound;

-M is a dehydrogenated residual radical of a monool;

and at the time when $t = 1$, r is a number in the range of $1 \sim 20$ and also, s is a number in the range of $0 \sim 20$, and when $t = 2 \sim 15$, then, the r and s of the repeating units at the ends of the repeating units $(P - I)r - (B - I)s$ are equal to 0 and also, other than the ends of the repeating units $r, s = 1 \sim 15$)

[Claim 2]

Urethane oligomer shown according to the above described formula [I] characterized by the fact that the above described -I- is at least one type of organic diisocyanate derived dicarbamoyl radical that is selected from the group of hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate, isofuron diisocyanate, noruborunan diisocyanate, hydrated xylilene diisocyanate, hydrated diphenyl methane diisocyanate, tolylene diisocyanate, xylilene diisocyanate, and diphenyl methane diisocyanate.

[Claim 3]

Urethane oligomer shown according to the above described formula [I] characterized by the fact that the above described -B- is a dehydrogenated residual radical of a carboxyl group containing polyol compound that is selected from the group of 2, 2 - dimethylol propionic acid, 2, 2 - dimethylol butane acid, 2, 2 - dimethylol koso acid, dioxy adipic acid, dioxy maleic acid, tartaric acid, 2, 6 - dioxy benzoic acid, 1, 2 - dioxy glyceric acid.

[Claim 4]

Urethane oligomer shown according to the above described formula [I] characterized by the fact that the above described - M - is a dehydrogenated residual radical of a monool that is selected from the group of alkoxy polyethylene glycol, alkoxy polypropylene glycol, aliphatic alcohols, hydroxyl radical containing (meth) acrylates, carboxylic radical containing monoalcohols.

[Claim 5]

Adhesive agent base material characterized by the fact that it is a material containing the urethane oligomer reported according to the Claim paragraph 1.

[Claim 6]

Curable polymer material characterized by the fact that the reported according to the Claim paragraph 1 urethane oligomer is crosslinked by active energy.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention is an invention about urethane oligomer that can be used as the curable component of the base material for adhesive agents, which contain direct skin contact medical treatment adhesives and electroconductive resins; and it is about the base material used for such adhesives, which contains the above urethane oligomer.

[0002]

[Previous Technology]

In the case of compress medication etc., external application medications or adhesive plasters, in order to adhere these onto the skin an adhesive agent is imparted to the base material. Also, at the time of brain wave measurements or heart electricity measurement, etc., in order to adhere electrodes onto the skin base agent that contains electroconductive resin can be used.

[0003]

As such base agents used in adhesive agents or electroconductive resins that are utilized in for such medical treatment the acrylic type polymer materials have been widely used. For example, at the time when an acrylic type polymer material is imparted onto the base fabric, the acrylic type polymer itself has excessively high viscosity and it is difficult to be coated onto the base fabric, and because of that by using an organic solvent agent the synthesized acrylic type polymer material is dissolved in a volatile organic agent and then it is coated and after that the organic solvent agent is evaporated and the adhesive properties are demonstrated. However, the organic solvent agent is not completely evaporated and it remains.

[0004]

At the time when the skin comes in contact with the adhesive agent etc., it can be irritated by this remaining organic solvent agent and as a result there are cases where rashes or itching is generated. Then, the organic solvent that is used at the time of the manufacturing of the acrylic type polymer material or the organic solvent medium that has been evaporated after the coating on the base fabric need to be recycled and because there are complications there are problems with respect to the environmental pollution and the operational safety.

[0005]

As a curable polymer material that can be obtained without an organic solvent medium, in the European patent laid out report number EP 0 305175 A1, the urethane resin obtained by using polyols obtained by the block copolymerization of ethylene oxide and polypropylene glycol, has been disclosed. This material has approximately 1000 g/m².24 hr moisture permeability properties.

[0006]

However, a novel curable component is desired in order to obtain curable polymer materials that have even more excellent moisture permeability properties and also that do not contain solvent medium and have low skin irritation properties.

[0007]

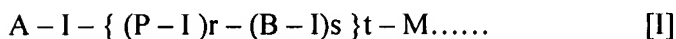
[Problems Solved by the Present Invention]

The present invention is an invention that has taken into consideration the above described problems and because of that it has as a goal to suggest a urethane oligomer to be used as a curable component for adhesive agents that do not contain an organic solvent medium, have low skin irritation properties and have excellent moisture permeability properties; and the present invention also has as a goal to suggest adhesive agent base material containing the above urethane oligomer.

[0008]

[Measures in Order to Solve the Problems]

The urethane oligomer according to the present invention that has been made in order to achieve the above described goal is a urethane oligomer that it is represented according to the shown below formula [I].



(where in the formula [I],

A is hydroxyalkyl (meth) acrylate dehydrogenated residual radical;

- I – is an organic diisocyanate derived dicarbamoyl radical;

- P – is a dehydrogenated residual radical of a random copolymer formed from propylene oxide and 50 ~ 95 % ethylene oxide, which has a number average molecular weight in the range of 500 ~ 5000;

-B – is a dehydrogenated residual radical of a carboxyl group containing polyol compound;

-M is a dehydrogenated residual radical of a monool;

and at the time when $t = 1$, r is a number in the range of $1 \sim 20$ and also, s is a number in the range of $0 \sim 20$, and when $t = 2 \sim 15$, then, the r and s of the repeating units at the ends of the repeating units $(P - I)r - (B - I)s$ are equal to 0 and also, other than the ends of the repeating units $r, s = 1 \sim 15$

[0009]

Regarding the -I-, it is an organic diisocyanate derived dicarbamoyl radical that is at least one type material selected from the group of linear type aliphatic diisocyanates with examples like hexamethylene diisocyanates, trimethyl hexa methylene diisocyanates; cyclic type aliphatic diisocyanates with examples like isofuron diisocyanate, hydrated xylilene diisocyanate, hydrated diphenyl methane diisocyanates; aromatic diisocyanates with examples like tolylene diisocyanates, xylilene diisocyanates, diphenyl methane diisocyanates. Regarding these dicarbamoyl radicals, they are radicals that are formed as the hydroxyl radicals of any of the hydroxyl alkyl (meth) acrylates that form the structure of the A component, the random copolymers that form the structure of the -P- component, the carboxy radical containing polyol compounds that form the structure of the -B- component, or the monools that form the structure of the -M component, react with the two isocyanate radicals of the organic diisocyanate compounds.

[0010]

Regarding the ethylene oxide and propylene oxide random copolymers that form the structure of the -P- component, for example, it is possible to use materials where the ethylene oxide ratio is 80 %, 75 %, 60 %. In the case when ethylene oxide and propylene oxide random copolymers are used, compared to the case when the block copolymers of these are used, the moisture permeability properties at the time when the urethane oligomer is crosslinked are significantly superior.

[0011]

Regarding -B-, it is a dehydrogenated residual radical of a carboxyl group containing polyol compound that is selected from the group of hydroxyl radical containing substituted monocarboxylic acids where examples are 2, 2 – dimethylol propionic acid, 2,

2 – dimethylol butane acid, 2, 2 – dimethylol koso acid, hydroxyl radical containing substituted dicarboxylic acids where examples are dioxy adipic acid, dioxy maleic acid, tartaric acid, 2, 6 – dioxy benzoic acid, 1, 2 – dioxy glyceric acid, hydroxyl radical substituted benzoic acid where 2, 6 – dioxy benzoic acid can be used as example, 1, 2 – dioxy glyceric acid. If this carboxyl radical is contained in the urethane oligomer, at the time when the urethane oligomer is cured through crosslinking, besides the crosslinking through the chemically conjugated bond from the polymerization of the (meth) acryloyl radicals to each other, the carboxyl radicals are crosslinked through the electrostatic hydrogen bonds with the functional radicals of the other urethane oligomers, and as a result a hydro gel that shows a high swelling ratio is formed and then, good adhesive properties are demonstrated.

[0012]

- M – is a dehydrogenated residual radical of a monool compound that is selected from the group of alkoxy polyethylene glycol, alkoxy polypropylene glycol, aliphatic alcohols, hydroxyl radical containing (meth) acrylates, and carboxylic radical containing monool compounds.

[0013]

The number average molecular weight of these urethane oligomers is in the range of $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$.

[0014]

Regarding the urethane oligomers, they are materials that can be used as the curable base material for the adhesive agents containing adhesive agents or electroconductive resins, which can be used for medical treatment where they can be in direct contact with the skin.

[0015]

An explanation will be provided regarding the manufacturing method for the preparation of these urethane oligomers. The raw materials that can be used are according to the described here below.

[0016]

Regarding the hydroxy alkyl (meth) acrylate used in order to form the structure of the A- according to the above described formula [I], for example, materials can be used that can be represented by $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{O}-\text{H}$, where this R_1 is a hydroxyl radical or a methyl radical, and where p is an integer number in the range of $2 \sim 4$. At this time, A- is $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{O}-$.

[0017]

Regarding the organic diisocyanate compound used to form the structure of the –I- in the same, for example, it is possible to use the represented by (OCN)-R2-(NCO), where the R2 is made to be the deisocyanated residual radical of linear chain type aliphatic diisocyanates, cyclic type aliphatic diisocyanates, aromatic type diisocyanates. At this time, the –I- is a dicarbamoyl radical that is represented by –CONH-R2-NHCO-.

[0018]

Regarding the random copolymer used in order to form the structure of –P- in the same, for example, it is possible to use materials that are represented according to $H - ((OCHR_3CHR_4)_qO - H)$. Regarding these random copolymer materials, they are made to be materials where at least one of either R3 or R4 is made to be a hydrogen and the other is made to be either a hydrogen or a methyl radical, and where for each of the repeating monomer units (OCHR3CHR4), the content of the above repeating units where R3 and R4 are made to be hydrogen atoms, is within the range of 50 ~ 95 %, and q is a number that is set so that the number average molecular weight of the above copolymer material is within the range of 500 ~ 5000. The –P- at this time can be represented as –(OCHR3CHR4)_qO-.

[0019]

Regarding the carboxyl radical containing polyol that forms the structure of the –B- in the same, for example, it is possible to use the represented by $H - O - R_5(CO_2H) - O - H$, above described substituted aliphatic monocarboxylic acid, substituted aliphatic dicarboxylic acid, substituted benzoic acid. At this time, the –B- can be represented by –O – R5 (CO2H) – O -.

[0020]

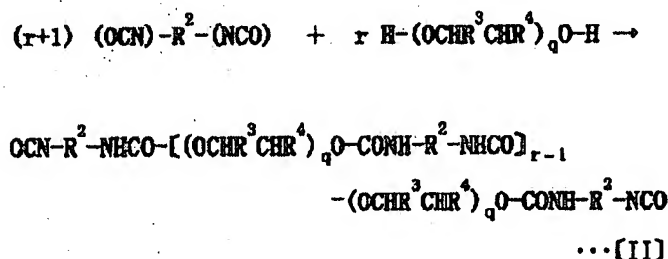
Regarding the monool compounds that form the structure of the –M in the same, for example, it is possible to use the alkoxy polyethylene glycols, where methoxy polyethylene glycols can be listed as examples, which are represented by $H - O(CH_2CH_2O)_v - R_7$, where the R7 is made to be –CH3, and v is made to be a number so that the number average molecular weight would be in the range of 200 ~ 1000; alkoxy propylene glycols, where methoxy propylene glycols can be listed as examples, which are represented by $H - O\{CH_2CH(CH_3)O\}_w - R_8$, where –R8 is made to be –CH3 and where w is a number selected so that the number average molecular weight would be in the range of 200 ~ 1000; linear chain type aliphatic alcohols represented by $H - O(CH_2)_x - H$, where x is made to be within the range of 1 ~ 30, hydroxyl radical containing (meth) acrylates, which are represented by $H - O - (CH_2)_y - OCO - CR_9 = CH_2$, where R9 is made to be a hydrogen or a methyl radical, and y is made to be an integer number that is 2 ~ 4, or it is possible to use carboxyl radical containing mono alcohols that can be represented according to $H - O - R_{10}(CO_2H)$. At this time, –M is –O(CH2CH2-O)_v – R7, –O{CH2CH(CH3)-O}_w – R8, –O – (CH2)_x H, –O – (CH2)_y – OCO – CR9 = CH2, or –O – R10 (CO2H).

[0021]

By using these raw materials the urethane oligomers are manufactured. First, this random copolymer material $H - (OCHR^3 CHR^4)_q O - H$ and the organic diisocyanate compound $(OCN) - R^2 - (NCO)$ are reacted. At this time, it is also a good option if no catalyst is used, however, it is preferred that under the presence of an organometallic catalyst or a basic properties possessing catalyst, the material is heated at a temperature in the range of room temperature $\sim 100^\circ C$ and stirred. At these catalysts it is possible to use cobalt salt of the naphthenic acid, zinc salt of the naphthenic acid, lead bichloride, lead trichloride, tetra - n - butyl lead salt, tri - n - butyl lead acetate, n - butyl lead trichloride, trimethyl lead hydroxide, dimethyl lead dichloride, dibutyl lead acetate, dibutyl lead dilaurate, octenic acid lead salt, trimethylamine, triethylamine, tributylamine, dimethyl benzylamine. More preferably, under the presence of dibutyl lead dilaurate, the material is heated at a temperature in the range of $80 \sim 100^\circ C$ and stirred. If this is done, adduct polymerization is achieved and an adduct compound is formed that has isocyanate radicals at both ends as shown according to the presented here below chemical reaction equation [II].

[0022]

[Formula I]

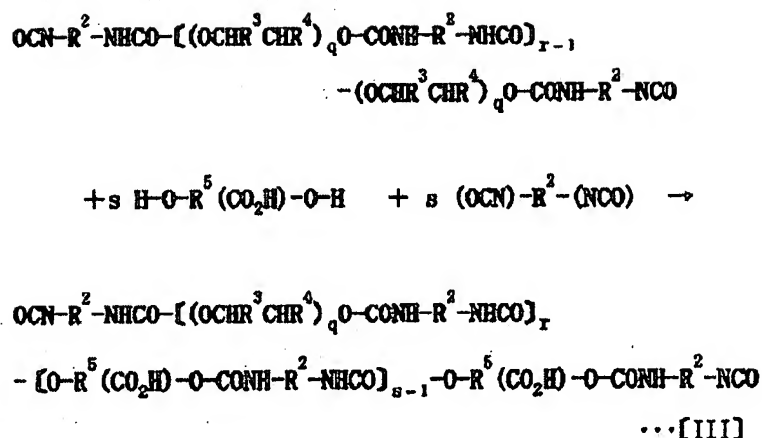


[0023]

After that, to this adduct compound, carboxyl radical containing polyol $H - O - R^5 (CO_2H) - O - H$ and organic diisocyanate compound $(OCN) - R^2 - (NCO)$ are added, and under the same conditions they are subjected to adduct polymerization. If this is done, the terminal isocyanate radicals are subjected to an adduct reaction with the carboxyl radical containing polyol, and to that the organic diisocyanate is adduct reacted, and this is sequentially repeated, and as a result from that then an adduct compound is formed where the main chain has been extended. In the shown here below equations [III], an example is shown of an adduct compound that has extended at one of the terminal isocyanate radicals.

[0024]

[Formula 2]

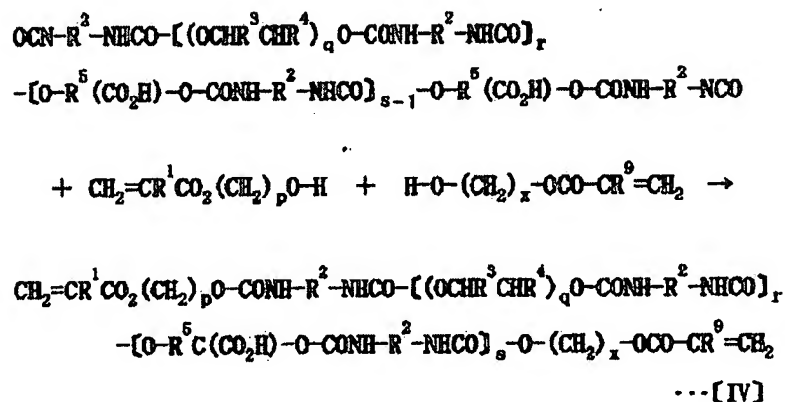


[0025]

To the adduct compound obtained according to the equation [III], then, hydroxyalkyl (meth) acrylate compound $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{O-H}$ and a monool compound, for example, $\text{H-O-(CH}_2)_x\text{-OCO-CR}^9 = \text{CH}_2$, are added, and under the presence of p-methoxy phenol and di-t-butyl-hydroxy toluene, the material is heated at a temperature of 55 ~ 90°C and stirred and by that it is possible to obtain urethane oligomer that is represented according to the shown here below formula [IV].

[0026]

[Formula 3]



[0027]

Regarding this obtained urethane oligomer, it is one example of the materials that are represented according to the above described formula [I]. This urethane oligomer material is a sticky liquid material, and it is a material that can be coated on a base fabric etc., without the addition of a solvent agent.

[0028]

Moreover, it is also a good option if the random copolymer material, the carboxyl radical containing polyol and the organic diisocyanate compound are mixed at the same time and they are adduct polymerization reacted. Regarding the base material used for adhesive agents according to the present invention, it contains the above described urethane oligomer material.

[0029]

Regarding the cured polymer material according to the present invention, it is characterized by the fact that it is a material obtained as the above described urethane oligomer material is crosslinked by using an active energy. This urethane oligomer material has high reactive properties and because of that if active energy is imparted, it is quickly crosslinked and cured (hardened). As the method for imparting active energy, for example, it is possible to use ultraviolet light or electron beam irradiation.

[0030]

Regarding the cured polymer material, it can be manufactured as a polymerization initiation agent is added to the urethane oligomer material and the material is coated on a plastic film or fabric etc., base substrate material, and an ultraviolet light is irradiated towards it, and a number of urethane oligomer unsaturated radicals are crosslinked with each other.

[0031]

Regarding the polymerization initiation agent it is preferred that it be a photo polymerization initiation agent that is at least one type selected from the following group: hydroxy cyclo hexyl phenyl ketone, 1 - phenyl - 2 hydroxy - 2 - methyl propane - 1 - on, 2, 2 - dimethoxy - 2 - phenyl aceto phenone, benzo phenone, 2 - methyl [4 - (methyl thio) phenyl] - 2 - morpholino - 1 - propane, 2 - hydroxy - 2 - methyl - 1 - phenyl propane - 1 - on, 1 - (4-isopropyl phenyl) - 2 - hydroxy - 2 - methyl propane - 1 - on, 4 - (2 - hydroxy ethoxy) phenyl - (2-hydroxy - 2 - propyl) ketone, 4 - (2-acryloyl oxyethoxy) phenyl (2-hydroxy - 2 - propyl) ketone, 4 - (2-methacryloyl oxy ethoxy) phenyl - (2- hydroxy - 2 - propyl) ketone, 2, 4, 6 - trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide; or it is preferred that it be a thermal polymerization initiation agent that

is at least one type selected from the following group: dilauroyl peroxide, dibutyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, α , α - bis (t-butyl peroxy - m - isopropyl) benzoate, 2, 5 - dimethyl - 2, 5 - di (t-butyl peroxy) hexane.

[0032]

This cured polymer material has excellent adhesive properties. Then, because of the fact there is no organic solvent medium contained, it has low skin irritation properties. This polymer material has high moisture permeability properties and also it is swelled by water and by that forms a hydro gel and because of that it can be used appropriately as an adhesive agent containing adhesive agents or electroconductive resins, which are used for medical treatment.

[0033]

Also, regarding the cured polymer material, it can also be manufactured as the urethane oligomer is coated on the base material like a plastic film or fabric material, etc., and this is irradiated using an electron beam, and the urethane oligomer material is crosslinked. In this case, a polymerization initiation agent is not necessary and because of that the skin irritation properties of the obtained polymer material can be decreased even further.

[0034]

[Practical Examples]

The practical implementation examples of the present invention will be explained in details. Here below the examples for the experimental production of urethane oligomers used appropriately according to the present invention are shown in the described in the Practical Examples 1 and 2, and an example of the experimental production where this oligomer is polymerized and cured and a cured polymer material is obtained is shown according to the Practical Example 3.

[0035]

(Practical Example 1)

526 grams of polyether polyol (hydroxyl radical value 56.1, molecular weight 2000) where ethylene oxide and propylene oxide have been randomly copolymerized at a ratio of 4 to 1, 6 grams of dimethylol butane acid, 76 grams of isofuron diisocyanate and 0.1 grams of di-t-butyl hydroxy phenyl used as an anti-oxidation agent, were added to a 1 liter volume flask with four openings, which has been equipped with a stirring device, a cooling tube and a thermometer; and at a temperature of 100oC a reaction was conducted for a period of 4 hours and after that it was cooled to 80oC. After that, 5 grams of 2 - hydroxy ethyl acrylate, 13 grams of 12 - hydroxy stearic acid and 0.1 grams of p-methoxy phenol used as a polymerization termination agent, were added, and at a temperature of 85oC these were reacted for a period of 8 hours. The completion of the

reaction was confirmed by the fact that there was no isocyanate radical (2280 cm⁻¹) observed by infrared light absorption spectrum, and the urethane oligomer material was obtained. When the number average molecular weight of the obtained urethane oligomer was measured by using gel permeation chromatography (GPC-1, manufactured by Showa Denko Company) and performing the calculation as polystyrene conversion value, it was measured to be 2.0×10^4 .

[0036]

(Practical Example 2)

485 grams of polyether polyol (hydroxyl radical value 56.1, molecular weight 2000) where ethylene oxide and propylene oxide have been randomly copolymerized at a ratio of 4 to 1, 27 grams of dimethylol butane acid, 107 grams of isofuron diisocyanate and 0.1 grams of di-t-butyl hydroxy phenyl used as an anti-oxidation agent, were added to a 1 liter volume flask with four openings, which has been equipped with a stirring device, a cooling tube and a thermometer; and at a temperature of 100°C a reaction was conducted for a period of 4 hours and after that it was cooled to 80°C. After that, 7 grams of 2 – hydroxy ethyl acrylate, 24 grams of methoxy polyethylene glycol (molecular weight 400) and 0.1 grams of p-methoxy phenol used as a polymerization termination agent, were added, and at a temperature of 85°C these were reacted for a period of 8 hours. The completion of the reaction was confirmed by the fact that there was no isocyanate radical (2280 cm⁻¹) observed by infrared light absorption spectrum, and the urethane oligomer material was obtained. When the number average molecular weight of the obtained urethane oligomer was measured by using gel permeation chromatography (GPC-1, manufactured by Showa Denko Company) and performing the calculation as polystyrene conversion value, it was measured to be 1.7×10^4 .

[0037]

(Practical Example 3)

To 98.5 grams of the urethane oligomer obtained according to the Practical Example 1, as a photo radical polymerization initiation agent, 1.5 grams of 4 – (2-hydroxy ethoxy) phenyl – (2-hydroxy – 2 – propyl) ketone, were added and sufficiently mixed.

[0038]

After that, the urethane oligomer film was produced. During this production the urethane oligomer material was coated on release treated polyethylene terephthalate (PET) film so that the layer thickness would become 30 microns and on the surface of that a release treated PET film was spread. This was transported on a conveyor moving at a speed of 6 meters/minute and when by using a 1 kw high pressure mercury lamp from a height of 10 cm 360 mJ of ultraviolet light was irradiated a film shaped cured polymer material was obtained.

[0039]

The adhesive strength of this cured material was 0.7 kgf/inch. The moisture permeability of this cured material, measured according to the described in the JIS Z 0208 was excellent at a value of approximately 2500 g/m².24 hr.

[0040]

[Results from the Present Invention]

As it has been described in details here above, the urethane oligomer material according to the present invention is a sticky liquid material and because of that it is a material that can be coated on the base material in the state as it is. It is also possible to coat an adhesive agent base material containing the urethane oligomer on the base fabric material. At the time of such coating technological process the addition of an organic solvent medium, etc., is not necessary and because of that there is no environmental pollution caused by the evaporation of a solvent medium and the use of solvent recycling equipment is not necessary and it is a safe technological process. It is a material that can be used as the cured component of the base materials, which contain adhesive agents or electroconductive resins that are used for medical treatment and which can come in direct contact with the skin.

[0041]

Regarding the urethane oligomer cured polymer material that has been polymerized after the coating, it is a material that has excellent adhesive properties and low skin irritation properties. This polymer material has high moisture permeability properties and also it is swelled by water and by that forms a hydro gel material, and because of that it is a material that can be used as a base material containing adhesive agents or electroconductive resins used for medical treatment. The rate of the curing reaction is fast and because of that it is possible to shorten and simplify the manufacturing technological process.

Patent Assignee: Kyoeisha Chemical Company

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60456

(P2002-60456A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67	4 C 0 8 1
A 6 1 L 15/00		A 6 1 L 15/00	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 2 7
299/06		299/06	4 J 0 3 4
C 0 9 J 175/16		C 0 9 J 175/16	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2000-249242(P2000-249242)

(22)出願日 平成12年8月21日(2000.8.21)

(71)出願人 000162076

共栄社化学株式会社

大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号

サンマリオン大阪ビル

(72)発明者 内木場 尊信

奈良県奈良市西九条町5丁目2番5号 共

栄社化学株式会社奈良研究所内

(74)代理人 100088306

弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウレタンオリゴマーおよびそれを含有する粘着剤用基剤

(57)【要約】

【課題】有機溶媒を含まず皮膚低刺激性であり透湿性の優れた粘着剤等の硬化成分として用いられるウレタンオリゴマーを提供する。

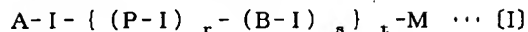
【解決手段】本発明のウレタンオリゴマーは、下記式

[I]

$A-I-\{(P-I)_r-(B-I)_s\}_t-M \cdots [I]$
 (式[I]中、A-はヒドロシアルキル(メタ)アクリレートの脱水素残基：-I-は有機ジイソシアナート由来のジカルバモイル基：-P-はプロピレンオキシドと含有比率50～95%エチレンオキシドとの数平均分子量500～5000のランダム共重合体の脱水素残基：-B-はカルボキシル基含有ポリオール化合物の脱水素残基：-Mはモノオールの脱水素残基：t=1のときrは1～20の数かつsは0～20の数、t=2～15のとき繰り返し単位(P-I)_r-(B-I)_sが繰り返しの両端でr, s=0～1かつ該両端以外でr, s=1～15)で示されるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式 [I]



(式 [I] 中、

A-はヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの脱水素残基:

-I-は有機ジイソシアナート由来のジカルバモイル基:

-P-はプロピレンオキシドと含有比率50~95%エチレンオキシドとの数平均分子量500~5000のランダム共重合体の脱水素残基:

-B-はカルボキシル基含有ポリオール化合物の脱水素残基:

-Mはモノオールの脱水素残基:

t=1のときrは1~20の数かつsは0~20の数、
t=2~15のとき繰り返し単位 (P-I)_r-(B-I)_s がその繰り返しの両端でr, s=0~1かつ該両端以外でr, s=1~15) で示されることを特徴とするウレタンオリゴマー。

【請求項2】 前記-I-は、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、水添ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、およびジフェニルメタンジイソシアナートから選ばれる少なくとも一種の有機ジイソシアナート化合物由来のジカルバモイル基であることを特徴とする前記式 [I] に示すウレタンオリゴマー。

【請求項3】 前記-B-は、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシアジピン酸、ジオキシマレイン酸、酒石酸、2, 6-ジオキシアニソ香酸、1, 2-ジオキシグリセリン酸から選ばれるカルボキシル基含有ポリオールの脱水素残基であることを特徴とする前記式 [I] に示すウレタンオリゴマー。

【請求項4】 前記-Mが、アルコキシポリエチレングリコール、アルコキシポリプロピレングリコール、脂肪族アルコール、水酸基含有 (メタ) アクリレート、カルボキシル基含有モノアルコールから選ばれるモノオール化合物の脱水素残基であることを特徴とする前記

[I] に示すウレタンオリゴマー。

【請求項5】 請求項1に記載のウレタンオリゴマーを含有していることを特徴とする粘着剤用基剤。

【請求項6】 請求項1に記載のウレタンオリゴマーが、活性エネルギーにより架橋していることを特徴とする硬化重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、皮膚に直接触れる医療用の粘着剤や導電性樹脂を含む粘着剤の基剤の硬化

成分として用いられるウレタンオリゴマー、およびそれを含有する粘着剤用基剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 湿布薬などの外用薬や絆創膏は、それを皮膚に貼るため基布に粘着剤が付されている。また脳波測定や心電測定等の際には電極を皮膚に密着させておくため導電性樹脂を含有するベース剤が用いられる。

【0003】 このような医療に用いられる粘着剤や導電性樹脂用ベース剤として、アクリル系重合体が汎用されている。例えば基布にアクリル系重合体を付す際、アクリル系重合体単独では粘度が高過ぎて基布への塗工が困難であるので、有機溶剤を用いて合成されたアクリル系重合体を揮発性有機溶剤に溶解して塗工した後、有機溶剤を揮発させて、粘着性を発揮させている。しかし有機溶剤は完全に揮発し得ず、残留してしまう。

【0004】 皮膚は粘着剤等と接触した際に、この残留している有機溶剤で刺激される結果、発疹や痒みを生じることがある。さらにアクリル系重合体の製造の際に用いた有機溶剤、または基布への塗工の後に揮発させた有機溶媒を回収しなければならず、煩雑であるうえ環境汚染の面や作業の安全面においても問題である。

【0005】 有機溶媒を用いなくて得られる硬化重合体として、欧州特許公開公報EP 0 305175 A1に、エチレンオキサイドとポリプロピレングリコールとがブロック共重合したポリオールを用いたウレタン樹脂が開示されている。これは約1000g/m²・24hr.の透湿性を有している。

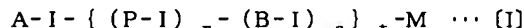
【0006】 しかし、より一層優れた透湿性を有し、かつ溶媒を含まず皮膚低刺激性である硬化重合体を得るための新規な硬化成分が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、有機溶媒を含まず皮膚低刺激性であり透湿性の優れた粘着剤等の硬化成分として用いられるウレタンオリゴマー、およびそれを含有する粘着剤用基材を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記の目的を達成するためになされた本発明のウレタンオリゴマーは、下記式 [I]



(式 [I] 中、A-はヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの脱水素残基:

-I-は有機ジイソシアナート由来のジカルバモイル基:

-P-はプロピレンオキシドと含有比率50~95%エチレンオキシドとの数平均分子量500~5000のランダム共重合体の脱水素残基:

-B-はカルボキシル基含有ポリオール化合物の脱水素残基:

-Mはモノオールの脱水素残基:

t=1のときrは1~20の数かつsは0~20の数、
t=2~15のとき繰り返し単位(P-I)_r-(B-I)_sが繰り返しの両端でr, s=0~1かつ該両端以外でr, s=1~15)で示されるものである。

【0009】-I-は、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが例示される鎖状脂肪族ジイソシアナート；イソホロンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、水添ジフェニルメタンジイソシアナートが例示される環状脂肪族ジイソシアナート；トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナートが例示される芳香族ジイソシアナートのうちから選ばれる少なくとも一種の有機ジイソシアナート化合物由来のジカルバモイル基である。この二つのカルバモイル基はいずれも、A-を構成するヒドロキシアリキル（メタ）アクリレート、-P-を構成するランダム共重合体、-B-を構成するカルボキシル基含有ポリオール化合物、-Mを構成するモノオールのいずれかの水酸基と、有機ジイソシアナート化合物の二つのイソシアナート基とが、反応して形成されたものである。

【0010】-P-を構成するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体は、例えばエチレンオキシドの比率が80%、75%、60%のものが用いられる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体を用いるとそれらのブロック共重合体を用いた場合に比べ、ウレタンオリゴマーを架橋により硬化させたときの透湿性が著しく優れている。

【0011】-B-は、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸が例示される水酸基を含有する基で置換されたモノカルボン酸、ジオキシアジピン酸、ジオキシマレイン酸、酒石酸が例示される水酸基を含有する基で置換されたジカルボン酸、2, 6-ジオキシアニソ香酸が例示される水酸基で置換された安息香酸、1, 2-ジオキシグリセリン酸から選ばれるカルボキシル基含有ポリオールの脱水素残基である。ウレタンオリゴマーにこのカルボキシル基が含有されていると、ウレタンオリゴマーを架橋により硬化させたときに、（メタ）アクリロイル基同士の間による化学的な共有結合による架橋のほか、カルボキシル基が別なウレタンオリゴマーの官能基との静電的な水素結合による架橋を形成する結果、高い膨潤率を示すハイドロゲルを形成し、さらに良好な粘着特性を発現する。

【0012】-Mは、アルコキシポリエチレングリコール、アルコキシポリプロピレングリコール、脂肪族アルコール、水酸基含有（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有モノアルコールから選ばれるモノオール化合物の脱水素残基である。

【0013】このウレタンオリゴマーの数平均分子量

は、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ である。

【0014】ウレタンオリゴマーは、皮膚に直接触れる医療用の粘着剤や導電性樹脂を含む粘着剤の基材の硬化成分として用いることができる。

【0015】このウレタンオリゴマーの製造方法について説明する。用いられる原料は以下のとおりである。

【0016】前記式(I)のA-を構成するためのヒドロキシアリキル（メタ）アクリレートは、例えば $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{O}-\text{H}$ で示され、その R^1 を水素基またはメチル基とし、pを2~4の整数とするものが用いられる。このときA-は $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{O}-$ である。

【0017】同じく-I-を構成するための有機ジイソシアナート化合物は、例えば $(\text{OCN})-\text{R}^2-(\text{NCO})$ で示され、- R^2 -を鎖状脂肪族ジイソシアナート、環状脂肪族ジイソシアナート、芳香族ジイソシアナートの脱イソシアナート残基とするものが用いられる。このとき-I-は、 $-\text{CONH}-\text{R}^2-\text{NHCO}-$ で示されるジカルバモイル基である。

【0018】同じく-P-を構成するためのランダム共重合体は、例えば $\text{H}-(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)_q\text{O}-\text{H}$ で示されるものが用いられる。このランダム共重合体は、 R^3 と R^4 との少なくとも一方を水素とし他方を水素およびメチル基とする各繰り返し単位 $(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)$ が、 R^3 と R^4 とを水素とする該繰り返し単位の含有比率50~95%でランダム共重合したもので、qを該共重合体の数平均分子量500~5000にする数のものである。このとき-P-は、 $-(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)_q\text{O}-$ で示される。

【0019】同じく-B-を構成するカルボキシル基含有ポリオールは、例えば $\text{H}-\text{O}-\text{R}^5(\text{CO}_2\text{H})-\text{O}-\text{H}$ で示され前記の置換脂肪族モノカルボン酸、置換脂肪族ジカルボン酸、置換安息香酸が用いられる。このとき-B-は $-\text{O}-\text{R}^5(\text{CO}_2\text{H})-\text{O}-$ で示される。

【0020】同じく-Mを構成するモノオール化合物は、例えば $\text{H}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_v-\text{R}^7$ で示され $-\text{R}^7$ を $-\text{CH}_3$ としvを数平均分子量200~1000とする数のメトキシポリエチレングリコールが例示されるアルコキシポリエチレングリコール、 $\text{H}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_w-\text{R}^8$ で示され $-\text{R}^8$ を $-\text{CH}_3$ としwを数平均分子量200~1000とする数のメトキシポリプロピレングリコールが例示されるアルコキシポリプロピレングリコール、 $\text{H}-\text{O}-(\text{C}_x\text{H}_2)_x\text{H}$ で示されxを1~30とする直鎖脂肪族アルコール、 $\text{H}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{OCO}-\text{CR}^9=\text{CH}_2$ で示され R^9 を水素基またはメチル基としyを2~4の整数とする水酸基含有（メタ）アクリレート、または $\text{H}-\text{O}-\text{R}^{10}(\text{CO}_2\text{H})$ で示されるカルボキシル基含有モノアルコールが用いられる。このとき-Mは、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_v-\text{R}^7$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_w-\text{R}^8$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x\text{H}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{OCO}-\text{CR}^9=\text{CH}_2$ 、または $-\text{O}-\text{R}^{10}(\text{CO}_2\text{H})$ である。

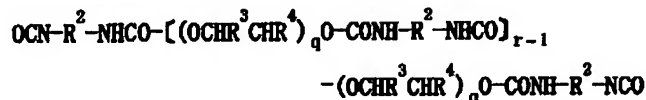
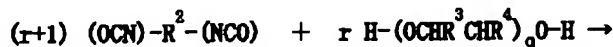
【0021】これらの原料を用いてウレタンオリゴマーを製造する。まず、このランダム共重合体 $\text{H}-(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)_q\text{O}-\text{H}$ と、有機ジイソシアナート化合物 $(\text{OCN})-\text{R}^2-(\text{NCO})$

CO)とを反応させる。その際、無触媒でもよいが、有機金属触媒または塩基性触媒存在下、常温～100℃で加熱攪拌することが好ましい。この触媒には、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、テトラ-n-ブチル錫、トリ-n-ブチル錫アセテート、n-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ハイドロオキシド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫、ト

リメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミンが挙げられる。より好ましくは、ジブチル錫ジラウレート存在下、80～100℃で加熱攪拌する。すると重付加し、下記の化学反応式【II】に示すように、イソシアナート基を両末端に有する付加物を形成する。

【0022】

【化1】



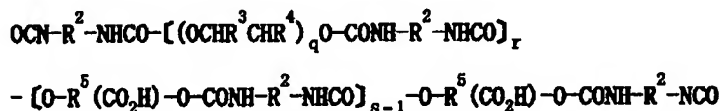
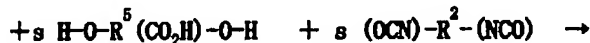
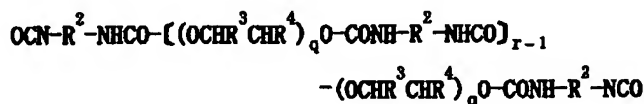
...【II】

【0023】次いで、この付加物に、カルボキシル基含有ポリオールH-O-R⁵(CO₂H)-O-Hと、有機ジイソシアナート化合物(OCN)-R²-(NCO)とを加え、同様な条件で重付加反応させる。すると末端のイソシアナート基が、カルボキシル基含有ポリオールと付加反応しこれに有機ジイソシアナートが付加反応し、順次繰返されて、その結

果さらに主鎖が伸長した付加物を形成する。下記式【III】には一方の末端のイソシアナート基に伸長した付加物の例を示す。

【0024】

【化2】



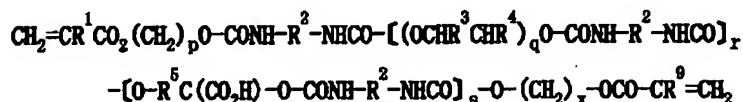
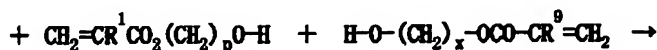
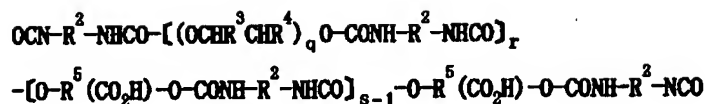
...【III】

【0025】式【III】で得られた付加物に、さらにヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート化合物CH₂=CR¹CO₂(CH₂)_pO-Hと、モノオール化合物例えばH-O-(CH₂)_x-OCO-CR⁹=CH₂とを加え、p-メトキシフェノール、およびジ-tert-ブチル-ヒドロキシトルエン存在

下、55～90℃で加熱攪拌すると、下記反応式【IV】に示すウレタンオリゴマーが得られる。

【0026】

【化3】



...[IV]

【0027】得られたこのウレタンオリゴマーは、前記式 [I] で表されるものの一例である。このウレタンオリゴマーは粘稠な液体であり、溶剤を添加することなく基布等に塗工することができる。

【0028】なお、ランダム共重合体とカルボキシル基含有ポリオールと有機ジイソシアナート化合物とを同時に混合して重付加反応させてもよい。本発明の粘着剤用基剤は、前記のウレタンオリゴマーを含有している。

【0029】本発明の硬化重合物は、前記のウレタンオリゴマーが活性エネルギーにより架橋したものであることを特徴としている。このウレタンオリゴマーは、反応性が高いので、活性エネルギーが与えられると、迅速に架橋して硬化する。活性エネルギーを与える方法として、例えば紫外線や電子線の照射が挙げられる。

【0030】硬化重合物は、ウレタンオリゴマーに重合開始剤を加え、プラスチックフィルムや布等の基布に塗工し、これに紫外線を照射して、複数のウレタンオリゴマーの不飽和基同士が架橋することにより、製造される。

【0031】重合開始剤はヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドの中から選ばれる少なくとも一種類の光ラジカル重合開始剤、またはジラウロイルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、α, α-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゾエー

ト、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンの中から選ばれる少なくとも一種類の熱重合開始剤であることが好ましい。

【0032】この硬化重合物は、優れた粘着性を有している。さらに有機溶媒を含まないので皮膚低刺激性である。この重合物は高い透湿性を有しており、また水で膨潤させることによりハイドロゲルを形成するので、医療用の粘着剤や導電性樹脂を含む粘着剤として好適に用いることができる。

【0033】また、硬化重合物は、ウレタンオリゴマーをプラスチックフィルムや布等の基布に塗工し、これに電子線を照射し、ウレタンオリゴマーを架橋させることによっても製造できる。この場合、重合開始剤を必要としないので、得られた重合物は皮膚刺激性が一層低減されている。

【0034】

【実施例】本発明の実施例を詳細に説明する。以下、本発明を適用するウレタンオリゴマーを試作した例を実施例1および2に、このオリゴマーを重合させて硬化重合物を試作した例を実施例3に示す。

【0035】(実施例1) エチレンオキシドとプロピレンオキシドを4対1の割合でランダム共重合させたポリエーテルポリオール(水酸基価56, 1, 分子量2000) 526gとジメチロールブタン酸6gと、イソホロンジイソシアナート76gと、酸化防止剤ジ-t-ブチルヒドロキシフェノール0.1gとを、攪拌機、冷却管、温度計を備えた1リットル四つ口フラスコに加え、100℃で4時間反応させた後80℃に冷却した。次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート5gと、12-ヒドロキステアリン酸13gと、重合禁止剤p-メトキシフェノール0.1gを加え85℃で8時間反応させた。反応終了は赤外線吸収スペクトルでイソシアナート基(2280cm⁻¹)が消失したことより確認し、ウレタンオリゴマーを得た。得られたウレタンオリゴマーについて数平均分子量をゲルパーミネーションクロマトグラフィー(昭和電工社製:GPC-1)を用い、ポリスチレン換算した値で求めたところ、2.0×10⁴であった。

【0036】（実施例2）エチレンオキシドとプロピレンオキシドを4対1の割合でランダム共重合させたポリエーテルポリオール（水酸基価56，1，分子量2000）485gとジメチロールブタン酸27gと、イソホロンジイソシアナート107gと、酸化防止剤ジ-tert-ブチルヒドロキシフェノール0.1gとを、攪拌機、冷却管、温度計を備えた1リットル四つ口フラスコに加え、100℃で4時間反応させた後80℃に冷却した。次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート7gと、メトキシポリエチレングリコール（分子量400）24gと、重合禁止剤p-メトキシフェノール0.1gを加え85℃で8時間反応させた。反応終了は赤外線吸収スペクトルでイソシアナート基（ 2280 cm^{-1} ）が消失したことより確認し、ウレタンオリゴマーを得た。得られたウレタンオリゴマーについて数平均分子量をゲルパーミネーションクロマトグラフィー（昭和電工社製：GPC-1）を用い、ポリスチレン換算した値で求めたところ、 1.7×10^4 であった。

【0037】（実施例3）実施例1で得られたウレタンオリゴマー98.5gに光ラジカル重合開始剤として4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン（1.5g）を加え、十分に混合した。

【0038】次いで、ウレタンオリゴマーの膜を作成する。その作成に際し、剥離処理を施したポリエチレンテレフタレート（PET）のフィルム上に、膜厚が30μ

mになるようにウレタンオリゴマーを塗工し、その上に剥離処理を施したPETフィルムを被せた。これを6m/分で移動するコンベアに載せ、10cmの高さから1kw高圧水銀灯で360mJの紫外線を照射したところ、膜状の硬化重合物が得られた。

【0039】この硬化物の粘着力は0.7kgf/inchであった。この硬化物の透湿度は、JIS Z 0208に従って測定したところ、約 $2500\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr.}$ と優れていた。

【0040】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明のウレタンオリゴマーは、粘稠な液体であるのでそのまま基布に塗工することができる。ウレタンオリゴマーを含有する粘着剤基材を基布に塗工することもできる。このような塗工の際には、有機溶媒等を添加する必要がないので、溶媒の揮発による環境汚染がなく、溶媒の回収設備も不用であり安全である。皮膚に直接触れる医療用の粘着剤や導電性樹脂含有基剤の硬化成分として用いることができる。

【0041】塗工の後、重合させたウレタンオリゴマーの硬化重合物は、優れた粘着性を有し、皮膚低刺激性である。この重合物は、高い透湿度性を有しており、また水で膨潤させることによりハイドロゲルを形成するので、医療用の粘着剤や導電性樹脂含有基剤として用いることができる。硬化の反応速度は速いので、製造工程の短縮、簡略化が可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C081 AA03 BA17 BB01 BB04 CA211
CC02 DA02
4J011 QB24 SA01 SA21 SA76 UA01
WA06
4J027 AG03 AG09 AG23 AG24 CB10
CC03 CD07
4J034 AA08 CA04 CA22 CB01 CC03
CC09 DB04 DF01 DF14 DF16
DF17 DG03 DG04 DG09 DG10
DH02 DH07 FA02 HA07 HC03
HC12 HC17 HC18 HC22 HC46
HC52 HC54 HC61 HC64 HC71
HC73 KB04 QB11 RA02 SD08
4J040 EF351 GA07 JB07 LA11
MA10 MA16 MB03 NA02 NA19